PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : C08K 9/06, C08G 77/14, C09D 4/00 — A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 00/22039**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. April 2000 (20.04.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07591

(22) Internationales Anmeldedatum: 11. Oktober 1999 (11.10.99)

(30) Prioritätsdaten:
198 46 659.5 9. Oktober 1998 (09.10.98) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: WKP WÜRTTEMBERGISCHE KUNSTSTOFFPLATTEN–WERKE GMBH & CO. KG [DE/DE]; Kelterstrasse 51, D–72669 Unterensingen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: MEHNERT, Reiner [DE/DE]; Mittelstrasse 8, D–04416 Markkleeberg (DE). GLÄSEL, Hans–Jürgen [DE/DE]; Brockhausstrasse 59, D–04229 Leipzig (DE). HARTMANN, Eberhard [DE/DE]; Im Wiesengrund 1, D–04509 Priester (DE). HALLER, Heinz [DE/DE]; Anne–Frank–Weg 34, D–73207 Plochingen (DE). SCHWARZ, Bernhard [DE/DE]; Schimmigweg 49, D–73230 Kirchheim (DE).

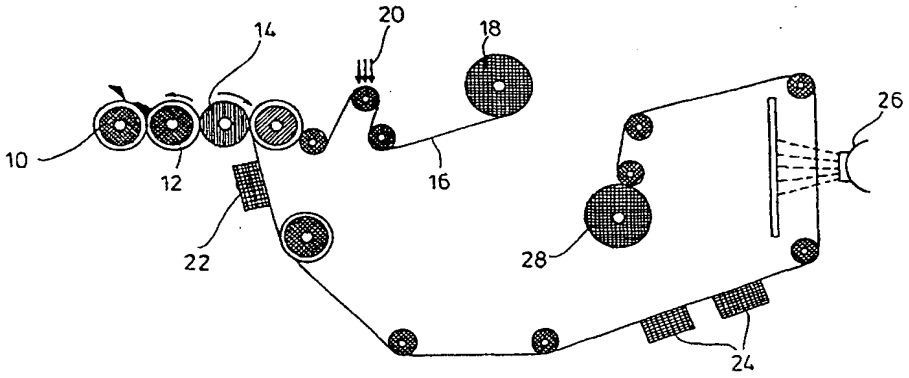
(74) Anwälte: BEHRMANN, Niels usw.; Hiebsch Peege Behrmann, Heinrich–Weber–Platz 1, D–78224 Singen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: STRATIFIED MATERIAL AND A METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) Bezeichnung: SCHICHTWERKSTOFF UND VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINES SOLCHEN



(57) Abstract

The invention relates to a stratified material with a coating which is deposited on one side or both sides and which is comprised of a planar substrate containing acrylate. The synthetic resin is modified by means of high–temperature resistant, polymerizable nanoparticles having a glass transition temperature of the homopolymerizates ≥ 150 °C. Said nanoparticles comprise a core consisting of silicon dioxide and of at least one side chain which is covalently bound to the core via one or several oxygen atoms of the oxide, and which is of the formula $(MeO)_x(Me–(CH_2)_n–(OCO)_m–CR^1=CH_2)_y$, wherein Me represents Si or Al, x is 1 to 3, m is 0 and 1, n is 0 to 6, y is 1 to 3 and R^1 represents H or CH_3, whereby the free valences of Me represent a binding to another oxygen atom of the core or are saturated by alkoxy radicals.

BEST AVAILABLE COPY

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft einen Schichtwerkstoff mit einem eine einseitig oder beidseitig aufgebrachte Beschichtung aus einem Acrylat aufweisenden planen Substrat, wobei das Kunstharz modifiziert ist mittels hochtemperatur beständiger, polymerisierbarer Nanopartikel mit einer Glasübergangstemperatur der Homopolymerisate von ≥ 150 °C, die einen Kern aus Siliciumdioxid und mindestens eine über ein oder mehrere Sauerstoffatome des Oxids kovalent an den Kern gebundene Seitenkette der Formel $(MeO)_x(Me-(CH_2)_n-(OCO)_m-CR^1=CH_2)_y$ aufweist, worin Me für Si oder Al steht, x für 1 bis 3 steht, m für 0 und 1 steht, n für 0 bis 6 steht, y für 1 bis 3 steht und R^1 für H oder CH_3 steht, wobei die freien Valenzen von Me eine Bindung an ein weiteres Sauerstoffatom des Kerns darstellen oder durch Alkoxyreste abgesättigt sind.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

DOCID: <WO___0022039A1_I_>

BESCHREIBUNG

Schichtwerkstoff und Verfahren zum Herstellen eines solchen

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Schichtwerkstoff nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1, ein Verfahren zum Herstellen eines platten- oder bahnförmigen, beschichteten Trägermaterials sowie eine Verwendung eines modifizierten Kunstharzes zur Oberflächenbeschichtung eines Trägermaterials.

Gattungsgemäße Schichtwerkstoffe, beispielsweise in Form von sog. dekorativen Hochdruck-Schichtpressstoffplatten (DIN 16926), kunststoffbeschichteten, dekorativen Holzfaserplatten (DIN 68751) oder kunststoffbeschichteten, dekorativen Flachpressplatten nach DIN 68765 finden im Alltag breite Anwendungsbereiche. Gerade mittels Kunststoff oberflächenbeschichtete Spanplatten sind ein bevorzugter Werkstoff beispielsweise für die Möbelindustrie, um dort Produkte herzustellen, die hinsichtlich Kratz- und Abriebfestigkeit belastbar sind und so etwa als Küchenmöbel eingesetzt werden können. Noch höhere Anforderungen an die Belastbarkeit einer Oberfläche entstehen etwa bei Beschichtungen für Fußbodenmaterialien.

Aus dem Stand der Technik ist es bekannt, derartige Beschichtungen, insbesondere in Folienform zur späteren Laminierung mit einem unterliegenden Trägermaterial, als Papier- oder Kunststofffolie zu realisieren, die mit einer Schicht aus einem flüssigen Acrylat beschichtet und nachfolgend durch Elektronenstrahl- oder UV-Härtung durchgehärtet sind. Auch wenn diese bekannten Schichten bereits eine für die skizzierten Anwendungen oftmals bereits ausreichende Oberflächenhärte bzw. Kratzfestigkeit besitzen, so ist insbesondere für stark kratzbelastete Oberflächen eines Endproduktes die so erreichbare Kratzfestigkeit oftmals je-

CID: <WO__0022039A1_I_>

doch noch nicht ausreichend. Darüber hinaus konnte etwa bei konventionell beschichteten Spanplatten der nachteilige Effekt beobachtet werden, dass bei noch warmer Oberflächenbeschichtung einer in der beschriebenen Weise beschichteten Platte diese bereits durch einzelne Spanplattenpartikel beim Aufeinanderstapeln mehrerer Platten zum Verkratzen neigen, so dass hier -- insbesondere bei Großserienfertigung und hohen Fertigungsgeschwindigkeiten -- Beeinträchtigungen der Oberflächenqualität in für einen Kunden sichtbarer und störender Weise auftreten; es ist zu berücksichtigen, dass in der industriellen Fertigung eine Oberflächenbeschichtung von Folien mit Bahngeschwindigkeiten oberhalb von 100 m/min. erfolgt, während die Beschichtung von Holzträgerwerkstoffen mit derartig beschichteten Folien Geschwindigkeiten von bis zu 40 m/min. erreicht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, einen gattungsgemäßen Schichtwerkstoff dahingehend weiterzuentwickeln, dass seine Beschichtung hinsichtlich Kratzfestigkeit und/oder Abriebfestigkeit verbessert ist, und insbesondere auch der so verbesserte Schichtwerkstoff mit hohen Produktions- bzw. Bahngeschwindigkeiten herstellbar ist. Ferner ist ein Herstellungsverfahren für einen solchen Schichtwerkstoff zu schaffen.

Die Aufgabe wird durch den Schichtwerkstoff mit den Merkmalen der Patenansprüche 1 sowie 4, das Verfahren mit den Schritten des Patenanspruchs 10 sowie die Verwendung nach dem Patentanspruch 14 gelöst.

In vorteilhafter Weise bewirkt ein erfindungsgemäß modifiziertes Acrylharz, dass die damit erreichbare Beschichtungsoberfläche nach dem Strahlungshärten gegenüber dem unmodifizierten Acrylat in ihrer Kratzfestigkeit bei Kratzbeanspruchung deutlich erhöht ist. Bezogen wird dieses Maß für Kratzfestigkeit auf die DIN 53799 mit dem dort in Abschnitt 4.15 angegebenen Vorgehen für das Ermitteln des Verhaltens bei Kratzbeanspruchung.

)CID: <WO___0022039A1_I_>

Im Rahmen der Erfindung erfolgt die Herstellung der Nanopartikel ausgehend von Siliciumdioxid in fester, feinteiliger Form mit einer Teilchengröße im Bereich von 1 bis 500 nm. Ein derartiges Siliciumdioxid ist im Handel erhältlich, z.B. als Aerosil® der Degussa AG, Frankfurt, DE, oder Cab-o-sil der Cabot Corp., Boston, Mass., USA.

Die Siliciumpartikel weisen an der Oberfläche Hydroxylgruppen auf. Die Anbindung der Seitenketten erfolgt über diese Hydroxylgruppen durch Umsetzung zu $(MeO)_x(Me-(CH_2)_n-(OCO)_m-CR^1=CH_2)_y$ bzw. $(MeO)_xMe(CH_2)_nOCOCR^1=CH_2$, wobei MeO, x, Me, m, n, y und R^1 die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen und die freien Valenzen von Me durch Alkoxyreste abgesättigt sind, in Gegenwart starker Säuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Methansulfonsäure oder p-Toluolsulfonsäure. Man verwendet im allgemeinen 1 bis 10 Gew.-% der starken Säure, bezogen auf die Menge an Siliciumdioxid. Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen bei 30 bis 80°C. Nach beendeter Reaktion wird die starke Säure mit einer Base neutralisiert. Falls der Einbau von $(MeO)_x$ erwünscht ist, führt man die Umsetzung in Anwesenheit der entsprechenden Me-Alkoxy-Verbindung, z.B. Tetramethoxysilan oder Al-isopropylat, durch.

Im Rahmen der Erfindung ist zudem ein Substrat nicht auf die in der DIN 53799 explizit genannten Werkstoffe beschränkt, sondern im Grundsatz sind insbesondere auch (bevorzugt bahnförmige) Kunststofffolien und Papiere als solches Substrat zu verstehen, die dann mit einer herkömmlichen Beschichtungsdicke, abhängig von einem gewünschten Einsatzzweck, versehen werden.

Als ein durch nanoskalige Kieselsäure modifiziertes Acrylat gemäß einer unabhängigen Realisierung der Erfindung ist jegliche chemische Verbindung zu verstehen, die durch die allgemeinen Strukturen

XCID: <WO__0022039A1_I_>

$$(Si\text{-}O\text{-}Si)_k(OH)_l(O)_m \equiv [Si\text{-}R_1\text{-}C(H,CH_3)=CH_2]_{m/3}$$

und

$$(Si\text{-}O\text{-}Si)_k(OH)_l(O\text{-}Al)_m\ldots$$
$$\ldots=[O\text{-}Si(Si\text{-}O\text{-}Si)_k(OH)_l(O\text{-}Al)_m(Si\text{-}O\text{-}Si)_k(OH)_2\text{-}R_1\text{-}C(H,CH_3)=CH_2]_{2m}$$

charakterisiert sind, wobei $(Si\text{-}O\text{-}Si)_k(OH)_l$ nanoskalige Kieselsäurepartikel sind, die über Si-O-Si und/oder Si-O-Al-Bindungen an eine Acrylat- und/oder Methacrylatfunktionalität angebunden sind, und wobei

$$R_1 = (C_nH_{2n})_o - O - C(=O)$$

als eine Spacergruppe fungiert.

Auch ist als Strahlung im Rahmen der Erfindung jegliche, für eine strahlenchemische Härtung des Beschichtungsmaterials geeignete Strahlung, beispielsweise Elektronenstrahlung oder UV-Strahlung, umfasst, wobei mittels ansonsten bekannter Maßnahmen die Härtungskinetik geeignet eingestellt wird, im Fall eines verwendeten UV-Strahlers etwa durch geeignete Zugabe von Photoinitiatoren.

In erfindungsgemäß vorteilhafter Weise kann im Ergebnis eine Oberflächenbeschichtung erhalten werden, die gegenüber dem unmodifizierten Acrylat üblicherweise um mindestens 50% höhere Werte für Kratzfestigkeit aufweist, ohne dass jedoch die ansonsten auch anzuwendenden großserientauglichen Beschichtungsvorgänge bzw. -verfahren modifiziert werden müssten oder aber in ihrer Leistungsfähigkeit beeinträchtigt wären. Vielmehr ermöglicht es das erfindungsgemäß eingesetzte, durch polymerisierbare Nanopartikel modifizierte

OCID: <WO___0022039A1_I_>

Acrylat (NKMA), den flüssigen modifizierten Beschichtungswerkstoff in analoger Weise insbesondere auf konventionellen Beschichtungsanlagen praktisch ohne Umbauten einzusetzen, so dass darüber hinaus auch ein Umstieg auf die erfindungsgemäße Technologie herstellungstechnisch günstig und mit wenig Aufwand verbunden ist.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

So läßt sich die erzielbare Oberflächenhärte der erfindungsgemäß modifizierten, polymerisierten Beschichtungsoberfläche, neben DIN 53799 zusätzlich durch signifikant erhöhte Härtewerte gemäß DIN 55350 bzw. Härteprüfung nach Erichsen (Prüfstab 318) charakterisieren.

Erfindungsgemäß zu beschichtende Kunststofffolien weisen bevorzugt Schichtdicken zwischen 40 und 300 μm auf, während im Rahmen der Erfindung zu beschichtende Papiere besonders bevorzugt Gewichte zwischen 30 und 90 g/m^2 aufweisen. Je nach Anwendungszweck liegen besonders bevorzugte Schichtdicken der erfindungsgemäß aufgebrachten Beschichtung zwischen 10 und 200 μm.

Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung ist vorgesehen, dass vor dem Strahlungshärten die Beschichtungsoberfläche durch UV-Bestrahlung, insbesondere mit Wellenlängen von 172 nm bzw. 222 nm, photoinitiatorfrei mattiert wird. So hat sich vorteilhaft herausgestellt, dass eine Bestrahlung der flüssigen, modifizierten Acrylat-Beschichtung mit Photonen der genannten Wellenlängen (ausgestrahlt von sog. Excimer-Lampen) unter Inertgas eine eine Mattierung herbeiführende, charakteristische Oberflächenverfestigung bewirkt.

CID: <WO__0022039A1_I_>

Weitere Vorteile, Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsbeispiele sowie anhand der Figur; diese verdeutlicht schematisch den Aufbau einer möglichen Beschichtungsanlage zum Aufbringen erfindungsgemäß modifizierter Acrylate mit zusätzlicher UV-Mattierung vor einem Elektronenstrahlhärten.

Beispiel 1:

Es wird eine NKMA-Acrylatformulierung hergestellt, in dem in einem Rührgefäß 25 kg Sartomer 494 (Ethoxyliertes Pentaerythritol-Tetraacrylat, Hersteller: Cray Valley, Importvertrieb in Deutschland über CRAY VALLEY Kunstharz GmbH, D-47918 Tönisvorst) als Präpolymer vorgelegt und auf 80°C erwärmt wird. Diesem wird bei dieser Temperatur unter intensivem Rühren Kieselsäure TT 600 (amorphe SiO_2-Nanopartikel, Degussa) sowie DYNASYLAN MEMO (3-Methacryloxypropyl-Trimethoxysilan, Hersteller: SIVENTO Chemie GmbH) im Massenverhältnis 1,4:1 in Teilmengen alternierend zugegeben, bis ein Gesamtanteil von 7 kg TT 600 und 5 kg DYNASYLAN MEMO im Ansatz vorliegt. Danach wird unter fortwährendem, intensivem Rühren bei 80°C so schnell wie möglich 3 kg 97%iges Aluminiumisopropylat dosiert; nach weiteren 15 Minuten erfolgt die Zugabe eines Gemisches von 1,95 kg Wasser, 0,368 kg 30%iger wässriger Natriumdodecylsulfat- Lösung sowie 0,2 kg 70%iger wässriger Methansulfonsäure innerhalb von 0,25 Stunden. Das Gemisch wird noch etwa eine Stunde bei 80°C nachgerührt, und danach wird der Ansatz schnellstmöglich auf Raumtemperatur für die Beschichtungsverarbeitung abgekühlt.

Die Beschichtung erfolgt auf einer Papierbahn mit einem Walzenauftragsverfahren durch eine in der Figur gezeigten Beschichtungsanlage bei einer Bahngeschwindigkeit von 100 m/min.

OCID: <WO___0022039A1_I_>

Mittels Dosierwalze 10, Auftragswalze 12 sowie Gummiwalze 14 wird die NKMA-Acrylat-Mischung mit einem Auftragsgewicht von ca. 10 g/m² auf die Papierbahn 16 (abgerollt von einer Vorratsrolle 18 und vorbereitet durch Coronastrahlung 20) aufgebracht und dann zu Mattierungszwecken entweder unter einem 172 nm Excimer-Strahler 22 oder unter einem Paar von 222 nm Excimer-Strahlern 24 vorbeigeführt. Das Aushärten der mattierten Beschichtung erfolgt mittels eines Elektronenstrahlers 26; das ausgehärtete, beschichtete Substrat wird dann auf eine Produktrolle 28 aufgerollt.

Kratz- und Abriebfestigkeit der so erzeugten Beschichtung wurden dann im Vergleich zu einer unmodifizierten Acrylatmodifizierung, basierend auf Sartomer 494, gemessen, wobei sich die jeweiligen Werte aus der nachfolgenden Tabelle 1 ergeben:

Tabelle 1: Vergleich modifiziertes Acrylat (Erfindung)vs. unmodifiziertes Acrylat

Prüfung	Produkt	gemessener Wert
DIN 53799 (Kratzbeanspruchung)	Sartomer 494	3,5 N
	Ausführungsbeispiel	7,5 N
Härteprüfung (Erichsen 318)	Sartomer 494	3,5 N
	Ausführungsbeispiel	8,0 N

Die Messung der Kratzbeanspruchung erfolgte dabei unter Einsatz der in der DIN 53799, Fassung Januar 1986, Abschnitt 4.15 vorgesehenen Verfahrensweise; die Prüfung wurde unter Verwendung eines Härteprüfstabs Modell 318 der Firma Erichsen GmbH & Co. KG,D-58675 Hemer, durchgeführt.

XCID: <WO___0022039A1_I_>

In beiden Fällen zeigt sich, dass das erfindungsgemäß modifizierte Acrylat mehr als doppelt so hohe Werte für die Kratzfestigkeit bei Kratzbeanspruchung bzw. die Härteprüfung aufweist, als das unmodifizierte, für herkömmliche Beschichtung bekannte Acrylat.

Damit erweist sich ein in der angegebenen Weise beschichteter Werkstoff als besonders geeignet für Einsatzzwecke und Umgebungen mit hoher Kratzbeanspruchung, wie beispielsweise bei Fußböden oder Arbeitsplatten.

Beispiel 2:

In einem Rührgefäß werden 33,125 kg EB 952 (UCB-Chemie Kerpen) vorgelegt und auf 80° C erwärmt. Anschließend gibt man bei dieser Temperatur Kieselsäure TT600 und DYNASYLAN MEMO im Massenverhältnis 2:1 in Teilmengen alternierend zu, bis ein Gesamtanteil von 11,25 kg TT600 und 5,625 kg DYNASYLAN MEMO im Ansatz vorliegt. Danach wird unter intensivem Rühren bei 80°C im Verlauf von 75 min ein Gemisch von 1,45 kg Wasser, 0,27 kg SERDET-Lösung (Eurochemie GmbH Mühlheim) und 0,25 kg 70%iger wäßriger Methansulfonsäure zugegeben. Man rührt noch 0,5 h bei 80°C weiter und neutralisiert anschließend die Methansulfonsäure durch 15-minütiges Zutropfen von 150 g 50%iger Natronlauge. Zuletzt wird der Ansatz so schnell wie möglich auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die vorliegende Erfindung ist nicht auf die vorstehend geschilderten Ausführungsbeispiele hinsichtlich der Bereitung des Beschichtungsmaterials bzw. Vorgehen bei der Beschichtung beschränkt. So eignen sich grundsätzlich sämtliche

!OCID: <WO__0022039A1_I_>

vorbekannte Beschichtungsverfahren auch zur Verwendung mit dem erfindungsgemäß modifizierten Acrylat, und Zusammensetzung, chemische Struktur und Bereitung dieses Acrylats im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst jegliche geeignete strahlenchemisch härtbare, Siloxan-modifizierte Methacrylate.

Patentansprüche

1. Schichtwerkstoff mit
einem eine einseitig oder beidseitig aufgebrachte Beschichtung aus einem Acrylat aufweisenden planen Substrat,

dadurch gekennzeichnet, dass

das Kunstharz modifiziert ist mittels hochtemperaturbeständiger, polymerisierbarer Nanopartikel mit einer Glasübergangstemperatur der Homopolymerisate von ≥ 150°C, die einen Kern aus Siliciumdioxid und mindestens eine über ein oder mehrere Sauerstoffatome des Oxids kovalent an den Kern gebundene Seitenkette der Formel

$$(MeO)_x(Me-(CH_2)_n-(OCO)_m-CR^1=CH_2)_y$$

aufweisen, worin

Me	für Si oder Al steht,
x	für 1 bis 3 steht,
m	für 0 und 1 steht,
n	für 0 bis 6 steht,
y	für 1 bis 3 steht und
R^1	für H oder CH_3 steht,

wobei die freien Valenzen von Me eine Bindung an ein weiteres Sauerstoffatom des Kerns darstellen oder durch Alkoxyreste abgesättigt sind.

2. Schichtwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Kunstharz ein durch Strahlung polymerisierbares Kunstharz ist.

DCID: <WO__0022039A1_I_>

3. Schichtwerkstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Kunstharz so modifiziert ist, dass eine polymerisierte Beschichtungsoberfläche bei einer Kratzbeanspruchung von bis zu mindestens 3,5 Newton, bevorzugt bis zu mindestens 4,5 Newton, gemessen nach DIN 53799 (Fassung Januar 1996, Abschnitt 4.15), kratzfest ist.

4. Schichtwerkstoff mit einem eine einseitig oder beidseitig aufgebrachte Beschichtung aus einem durch eine Strahlung polymerisierbaren Kunstharz, bevorzugt einem Acrylat, aufweisenden planen Substrat, dadurch gekennzeichnet, dass das Kunstharz mittels nanoskaliger Kieselsäure und Silan so modifiziert ist, dass eine polymerisierte Beschichtungsoberfläche bei einer Kratzbeanspruchung von bis zu mindestens 3,5 Newton, bevorzugt bis zu mindestens 4,5 Newton, gemessen nach DIN 53799 (Fassung Januar 1986, Abschnitt 4.15), kratzfest ist.

5. Schichtwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsoberfläche eine mit dem Härteprüfstab Erichsen Modell 318 gemessene Härte von höher als 4 Newton aufweist.

6. Schichtwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat eine Kunststofffolie einer Dicke im Bereich von zwischen 40 und 300 μm oder Papier eines Gewichts von 30 bis 90 g/m^2 ist.

7. Schichtwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat eine Holzplatte, insbesondere Mehrschicht- oder Spanplatte, für die Herstellung von Möbeln ist.

ICID: <WO___0022039A1_I_>

8. Schichtwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass eine Schichtdicke der Beschichtung zwischen 10 und 200 µm beträgt.

9. Schichtwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsoberfläche auf einen Glanzgrad (60°) kleiner 10 mattiert ist, gemessen nach DIN 67530.

10. Verfahren zum Herstellen eines platten- oder bahnförmigen, mit einer kratzfesten Beschichtung versehenen Trägermaterials, insbesondere eines Schichtwerkstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 6, mit den Schritten:
- Bereitstellen eines durch Strahlung polymerisierbaren, flüssigen Kunstharzes, bevorzugt eines Acrylats,
- Modifizieren des Kunstharzes mit nanoskaliger Kieselsäure und Silan,
- Auftragen des modifizierten Kunstharzes als Beschichtung auf das Trägermaterial und
- Aushärten der Beschichtung, insbesondere durch Bestrahlen.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Schritt des Aushärtens die aufgetragene Beschichtung mit Photonen im Wellenlängenbereich zwischen 160 und 230 nm, insbesondere 172 nm oder 222 nm, bestrahlt wird.

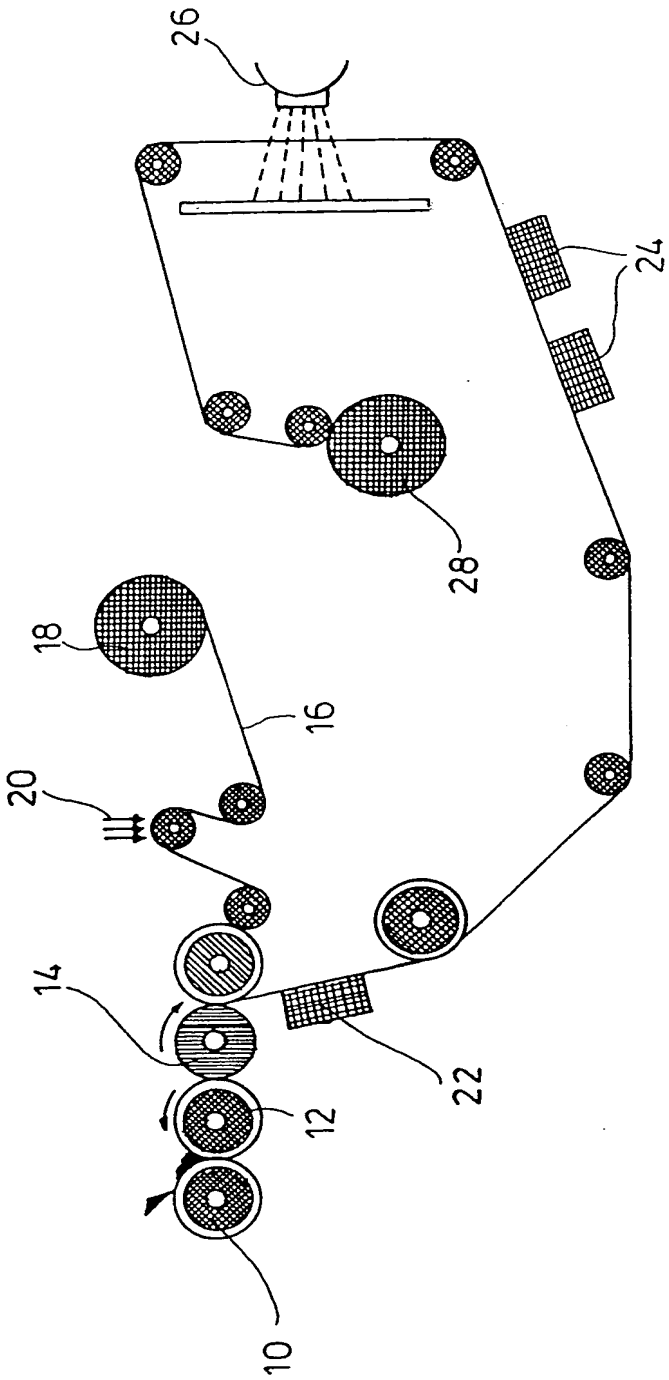
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die aufgetragene Beschichtung keine Photoinitiatoren aufweist.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass eine Bahngeschwindigkeit eines kontinuierlichen Beschichtungsprozesses zwischen 50 und 200 m/min., bevorzugt 100 bis 130 m/min., beträgt.

OCID: <WO___0022039A1_I_>

14. Verwendung eines durch nanoskalige Kieselsäure und Silan modifizierten Kunstharzes, insbesondere eines Methacrylats, zur Oberflächenbeschichtung eines platten- oder bahnförmigen Trägermaterials, wobei eine polymerisierte Beschichtungsoberfläche bei einer Kratzbeanspruchung von bis zu mindestens 3,5 Newton, bevorzugt bis zu mindestens 4,5 Newton, gemessen nach DIN 53799 (Fassung Januar 1986, Abschnitt 4.15), kratzfest ist.

ID: <WO___0022039A1_I_>



BEST AVAILABLE COPY

IOCID: <WO___0022039A1_I_>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No
PCT/EP 99/07591

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08K9/06 C08G77/14 C09D4/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08K C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 195 40 623 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 7 May 1997 (1997-05-07) example 5 ---	1,2,10
E	WO 99 52964 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;JONSCHKER GERHARD (DE); SCHIRRA HERMANN) 21 October 1999 (1999-10-21) claims 1,8,9,11,16,18; example 7 ---	1-4
X	EP 0 486 469 A (PPG INDUSTRIES INC) 20 May 1992 (1992-05-20) page 3, column 35 -column 40; example 7 ---	1,10
P,X	WO 98 51747 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;MUELLER PETER (DE); SEPEUR STEFAN (DE);) 19 November 1998 (1998-11-19) page 17, paragraph 6; claims 1,5,6,11,13,16-18,23 ---	1,2,7
	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
7 February 2000	16/02/2000

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Engel, S

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

CID: <WO___0022039A1_I_>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter ›nal Application No
PCT/EP 99/07591

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 780 525 A (SUNG AN-MIN J ET AL) 14 July 1998 (1998-07-14) claims; examples	1,2,14

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

OCID: <WO___0022039A1_I_>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte[illegible]onal Application No
PCT/EP 99/07591

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19540623 A	07-05-1997	AU 7496096 A	22-05-1997
		WO 9716479 A	09-05-1997
WO 9952964 A	21-10-1999	DE 19816136 A	14-10-1999
EP 0486469 A	20-05-1992	AU 596702 B	10-05-1990
		AU 7932087 A	21-04-1988
		CN 1079972 A	29-12-1993
		DE 3751856 D	14-08-1996
		DE 3751856 T	13-02-1997
		DE 3786864 A	09-09-1993
		DE 3786864 T	24-02-1994
		EP 0263428 A	13-04-1988
		ES 2059338 T	16-11-1994
		ES 2091955 T	16-11-1996
		JP 6055925 B	27-07-1994
		JP 63123838 A	27-05-1988
		KR 9204191 B	30-05-1992
		US 5231156 A	27-07-1993
		YU 182387 A	28-02-1989
WO 9851747 A	19-11-1998	DE 19719948 A	19-11-1998
		DE 19746885 A	24-06-1999
		AU 7654598 A	08-12-1998
US 5780525 A	14-07-1998	US 5962608 A	05-10-1999

ID: <WO___0022039A1_I_>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. onales Aktenzeichen
PCT/EP 99/07591

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08K9/06 C08G77/14 C09D4/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08K C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 195 40 623 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 7. Mai 1997 (1997-05-07) Beispiel 5 ---	1,2,10
E	WO 99 52964 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;JONSCHKER GERHARD (DE); SCHIRRA HERMANN) 21. Oktober 1999 (1999-10-21) Ansprüche 1,8,9,11,16,18; Beispiel 7 ---	1-4
X	EP 0 486 469 A (PPG INDUSTRIES INC) 20. Mai 1992 (1992-05-20) Seite 3, Spalte 35 -Spalte 40; Beispiel 7 ---	1,10
P,X	WO 98 51747 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;MUELLER PETER (DE); SEPEUR STEFAN (DE);) 19. November 1998 (1998-11-19) Seite 17, Absatz 6; Ansprüche 1,5,6,11,13,16-18,23 ---	1,2,7

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
7. Februar 2000	16/02/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Engel, S

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

OCID: <WO___0022039A1_I_>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte onales Aktenzeichen
PCT/EP 99/07591

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 780 525 A (SUNG AN-MIN J ET AL) 14. Juli 1998 (1998-07-14) Ansprüche; Beispiele _____	1,2,14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/07591

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19540623 A	07-05-1997	AU 7496096 A	22-05-1997
		WO 9716479 A	09-05-1997
WO 9952964 A	21-10-1999	DE 19816136 A	14-10-1999
EP 0486469 A	20-05-1992	AU 596702 B	10-05-1990
		AU 7932087 A	21-04-1988
		CN 1079972 A	29-12-1993
		DE 3751856 D	14-08-1996
		DE 3751856 T	13-02-1997
		DE 3786864 A	09-09-1993
		DE 3786864 T	24-02-1994
		EP 0263428 A	13-04-1988
		ES 2059338 T	16-11-1994
		ES 2091955 T	16-11-1996
		JP 6055925 B	27-07-1994
		JP 63123838 A	27-05-1988
		KR 9204191 B	30-05-1992
		US 5231156 A	27-07-1993
		YU 182387 A	28-02-1989
WO 9851747 A	19-11-1998	DE 19719948 A	19-11-1998
		DE 19746885 A	24-06-1999
		AU 7654598 A	08-12-1998
US 5780525 A	14-07-1998	US 5962608 A	05-10-1999

DCID: <WO___0022039A1_I_>